

液化油を用いた石炭液化反応

千葉 耕 司・多賀谷 英幸・佐藤 志美雄

安 藤 久 子・鈴木 徹

工学部・化学工学科

(昭和61年8月18日受理)

Liquefaction of Coals in Coal-Derived Liquids

Koji CHIBA, Hideyuki TAGAYA, Shimio SATO, Hisako ANDO, and
Tohru SUZUKI

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

Abstract

Liquefaction of coals were carried out at 400°C in a hydrogenated anthracene oil and in coal-derived liquid. Conversion ratios of coals and yields of benzene soluble materials were influenced not only by hydrogen donating ability but also by dissolving power of solvents. Such dissolving power of solvents were closely related to functional groups produced in solvents during coal liquefaction. Conversion ratios of the Miike coal were usually higher than those of the Taiheiyo and the Yallourn coals, but under nitrogen atmosphere, higher conversion ratios in the liquefaction of the Taiheiyo coal were obtained in the Taiheiyo coal-derived liquid than both Miike coal-and Yallourn coal-derived liquids.

1. 緒 言

石炭液化反応においては、石炭は溶剤でスラリー化され反応器に送入される。化学的及び物理的に重要な役割を果たす溶剤の存在は、効率的な石炭液化反応を目指す上で不可欠であり、触媒を用いない溶剤抽出液化法ではその比重はより大きくなる。石炭液化プロセスがスムーズに運用されるためには、溶剤は石炭液化物から循環溶剤として使用されるのが望ましく、ほとんどの液化プロセスが循環溶剤を使用している。この循環溶剤の留分は石炭液化反応に大きな影響を与えると考えら

れる。循環溶剤を蒸留により留出油から確保するのは大きな課題である^{1),2)}が、蒸留によって循環溶剤を回収するのは熱効率や、蒸留時における溶剤成分の化学的変化の面から不利であるとし遠心分離後の液状成分を溶剤として用いて液化反応を試みた例もある³⁾。また留出油に重質油や液化油(SRC)を添加して液化溶剤として用いることで、液化反応効率が上昇することが報告されており⁴⁾、多環式芳香族化合物の水素転移反応の液化反応への寄与が指摘されている。一方石炭液化反応は、炭種によってその効率や挙動が大きく異な

ることが知られているが、石炭液化の経済規模から考えると、原料炭として一炭種のみを用いることが不可能になる場合も考えられる。このため配合炭を用いた液化反応も試みられており⁵⁻⁹⁾、配合によって、石炭転化率に対する相乗効果や阻害効果があることが報告されている。

石炭自身の構造は炭種によって大きな違いがあるが、液化物(SRC)の構造の違いは比較的小さいことが報告されている^{10)・11)}。しかしながら例えば褐炭の留出油は、亜歴青炭の留出油に比べて二環式芳香族化合物が多く、四環式芳香族化合物が少ないといった報告もなされている¹²⁾。配合炭の液化反応においては、一方の石炭の液化物が、他方の石炭の液化反応に影響を与えることが十分考えられ、このような関与が、配合炭の液化反応における相乗効果や阻害効果を生み出したものと考えられる。

本研究では以上の観点から、より効率的で実用的な石炭液化反応を目指し、石炭液化溶剤として液化反応後のベンゼン可溶分を用いることを試みた。開始溶剤は水添アントラセン油を用いており、この留分はアントラセン油にSRCを添加した溶剤に相当する。このような溶剤を炭化度の大きく異なった三池、太平洋、ヤルーン炭から得、それぞれを用いて三炭種の液化反応を行った。すなわちベンゼン可溶分を用いた液化反応効率およびある炭種の液化反応における他の炭種の液化物の効果を明らかにすることを試みた。なお、液化溶剤の効果をよりはっきりさせるため、水素加圧下および窒素加圧下で液化反応を行い、同時に触媒(MoO_3)添加の影響についても検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

石炭は100メッシュ以下に粉碎した三池炭(図中ではMと略記)、太平洋炭(図中ではTと略記)およびヤルーン炭(図中ではYと略記)を107℃で1時間乾燥して用いた。用いた石炭の分析値を表1に示す。三池炭の炭素含有量は82.4%と最も大きく、次いで太平洋炭の76.4%、ヤルーン炭の67.6%であり、三池炭との間には大きな差がある。開始溶剤として用いた水添アントラセン油および液

化油は、図1に示すような方法で得た。水添アントラセン油(RS100)は、脱晶アントラセン油を350℃、水素初圧5.1MPa、 MoO_3 触媒存在下(1wt%)で2時間反応させて得た。

液化油(RS101~112)は、水添アントラセン油を溶剤として用い、各石炭を1時間反応させた後得られたベンゼン可溶分である。またRS121~125は、これら液化油を用いて、さらに三炭種の液化反応を行って得られたベンゼン可溶分である。

なお、RS101~104、105~108、109~112を得た時の石炭転化率は、それぞれ77.4、93.0および53.1%であり、RS121~122、123~124、125を得た時の石炭転化率は、71.5、63.2および47.7%であった。

2.2 実験装置および方法

液化反応は内容積100mlの電磁攪はん式オートクレーブ(SUS316製)を用い、窒素または水素初圧5.1MPa、1時間の反応条件で行った。なお、この際の溶剤/石炭比は3であり、触媒を用いる場合は、石炭に対して3wt%加えた。反応物は、ベンゼンを用いて反応器中よりかきだした後G4のグラスフィルターにてろ過を行い、ベンゼン不溶分より転化率を算出した。

転化率(wt%純炭基準) = (仕込み石炭量 - ベンゼン不溶分) × 100 / 仕込み純炭量
ベンゼン可溶分からは、ベンゼンを減圧蒸留にて除去し、ベンゼン可溶分収量を求めた。ベンゼン可溶分は、回収溶剤と石炭液化物を合わせたものである。

Table 1 Analysis of coal(wt% daf coal basis)

Coal	Ultimate analysis				
	C	H	N	O ^{a)}	Ash ^{b)}
Yallourn	67.6	5.7	0.6	26.1	2.5
Taiheiyō	76.4	5.9	1.2	16.5	14.0
Milke	82.4	5.8	1.3	10.5	11.6

a) By difference.

b) wt% dry coal basis.

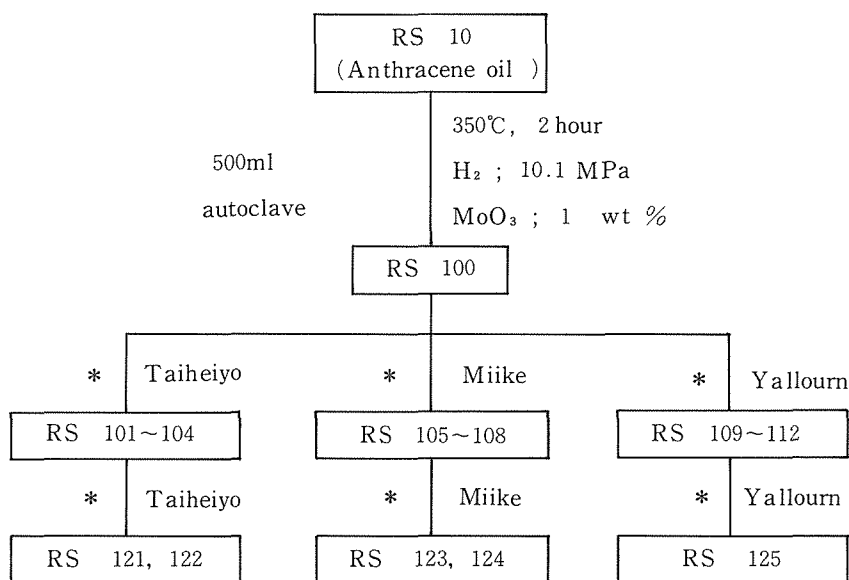


Figure 1 Preparation methods of the hydrogenated anthracene oil (RS100) and coal-derived liquids (RS101~25). *300ml magneddriven autoclave was used. 400°C, 1 hour, H₂; 10.1MPa, MoO₃; 1 wt %

2.3 分析

水添アントラセン油および液化油については、元素分析および¹HNMR分析を行った。芳香族プロトン (Ha), 芳香族環から α 位のプロトン(H α), および β 位以降のプロトン (Ho) の全水素に対する割合を求め、さらに元素分析の結果と合わせてBrown—Ladner法^{13),14)}により、構造パラメータの算出を行った。テトラメチルシランを標準として測定したが、そのさいの水素の帰属および算出した構造パラメータは以下の通りである。

芳香族プロトン (Ha) : 9 ~ 6 ppm

芳香族環に対して α 位の脂肪族プロトン(H α) : 4.5 ~ 2 ppm

β 位以降の脂肪族プロトン (Ho) : 2 ~ 0.3ppm

芳香族性炭素指数 (以下faと略記)

全炭素の中で芳香族炭素の占める割合
置換度 (以下 σ と略記)

置換可能な芳香族環の炭素の中で実際に置換されている炭素の割合
平均鎖長 (以下nと略記)

脂肪族側鎖の長さ

3. 結果および考察

3.1 水添アントラセン油および液化油の性状

脱晶アントラセン油 (RS10), およびRS10を図1に示した様な条件で水素添加して得た水添アントラセン油 (RS100) の諸分析結果を表2に示す。5.7%から6.0%へと水素含有量が増加していることから、順調に水素添加反応がおきていることがわかる。なおこの水素添加反応においては、置換度 (σ) や平均鎖長 (n) が減少し、芳香族性炭素指数 (fa) が増加していることから、側鎖切断を中心とした反応が起きていると思われる。アントラセンを石炭モデルとして用いた場合、溶剤からアントラセンへ移動した水素の量は、溶剤の水素供与能の良さ目安となる¹⁵⁾。本研究とは若干異なった条件ではあるが、アントラセン油の水素供与能を測定した例では、およそ10であった水素供与能が、水素添加することで12~16へと上昇した。溶剤からの水素供与反応においては、引き抜かれ易い水素、例えばテトラリンのようなヒド

Table 2 Properties of solvents

Solvent (RS)	Ultimate analysis (%)					¹ H NMR analysis ^{a)}							
	C	H	N	O ^{b)}	H/C	Ha/H	H α /H	Ho/H	σ	n	fa	Hau/Ca	
10	91.9	5.7	0.8	1.6	0.74	0.64	0.22	0.12	0.16	1.57	0.873	0.640	
100	92.6	6.0	1.0	0.4	0.78	0.76	0.20	0.03	0.13	1.16	0.909	0.734	
101~104	90.9	6.2	0.8	2.1	0.82	0.64	0.23	0.12	0.17	1.54	0.860	0.727	
105~108	92.0	6.2	0.9	0.9	0.81	0.60	0.25	0.14	0.18	1.55	0.841	0.708	
109~112	87.2	6.0	0.7	6.1	0.83	0.61	0.22	0.13	0.22	1.58	0.855	0.750	
121, 122	90.4	6.6	0.8	2.2	0.88	0.55	0.24	0.19	0.21	1.78	0.811	0.748	
123, 124	90.5	6.6	0.8	2.1	0.88	0.54	0.26	0.19	0.22	1.73	0.806	0.739	
125	90.2	6.5	0.8	2.5	0.86	0.56	0.25	0.18	0.21	1.72	0.819	0.744	

a) Ha/H: aromatic hydrogen /total hydrogen, H α /H: aliphatic hydrogen on α carbon /total hydrogen, Ho/H: aliphatic hydrogen on other non-aromatic carbon /total hydrogen, σ : degree of substitution of the aromatic systems, n: number of carbon atoms of side chain per structural unit, fa: carbon aromaticity, Hau/Ca: H/C ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material. b) By difference.

ロ芳香族化合物のナフテン環水素が大きな役割を果たしていると考えられる¹⁶⁾。このことから、アントラセン油の水素添加反応においてもナフテン環水素が増加しているものと思われる。引き抜かれ易い水素は主にH α であるが、これにはアルキル側鎖の α 炭素に結合した水素も含まれている。RS 100のH α /Hは0.20であり、RS 10の0.22より若干小さくなった。これは水素添加反応によりナフテン環水素の増加およびアルキル側鎖の減少が起きるが、H α /Hに対する後者の寄与の方が若干大きかったためと思われる。

RS 100を溶剤として用い、太平洋炭、三池炭およびヤルーン炭の液化反応を行って得られた液化油がそれぞれRS 101~104, 105~108, 109~112である。RS 100に比べると、どの液化油も水素含有量が増加した。しかしこの増加は、nに代表されるように、主に脂肪族水素の増加による。石炭液化油中にn-パラフィンがかなり含まれていることは報告されており^{17,18)}、n-パラフィンの起源についての研究も行われている¹⁹⁾。n-パラフィンの増加は、直接水素含有量の増加を意味する。RS 101~104を溶剤として用いて、さらに太平洋炭の液化反応を行って得られた液化油がRS 121, 122である。同様にRS 105~108またはRS 109~112を用いて三池炭およびヤルーン炭の液化反応を行ってRS 123, 124およびRS 125が得られた。

これら2回目の液化油(循環溶剤)の水素含有量およびnもかなり大きくなっており、n-パラフィンが蓄積されていることを示している。またRS 101~112では、開始溶剤、すなわち沸点範囲の低い水添アントラセン油、の割合がまだ高いと思われるが、RS 121~125ではその割合が低くなり、石炭に由来する重質成分の割合の増加が大きくなっていると思われる。

3.2 水添アントラセン油(RS 100)を用いた石炭液化反応

水添アントラセン油であるRS 100を用いて三池炭、太平洋炭およびヤルーン炭の液化反応を行った結果を図2に示す。水素加圧下で触媒を用いた場合が本研究において最も厳しい液化条件である。窒素加圧下では、触媒は溶剤の脱水素反応や石炭および溶剤の分解反応に寄与すると考えられる。石炭転化率は、水素加圧下で触媒を用いた場合を除き、各液化条件において三池炭>太平洋炭>ヤルーン炭の順になった。テトラリンのような水素供与性の大きい溶剤を用いた400℃前後の液化反応においては、ヤルーン炭の転化率が最も高く、次いで太平洋炭、三池炭の順である²⁰⁾。このように用いる溶剤による傾向の違いは、用いる溶剤の水素供与能および石炭が液化するさいの水素消費

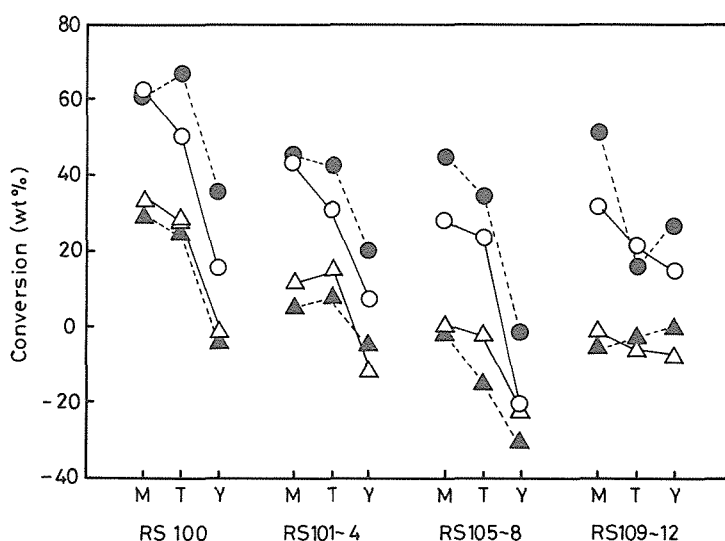


Figure 2 Conversion of each coal calculated from amounts of benzene insoluble materials. M, T, and Y represent Miike, Taiheiyo and Yallourn coal, respectively.

Key	atmosphere	catalyst
△	N ₂	No
▲	N ₂	Yes
○	H ₂	No
●	H ₂	Yes

量に関係しているものと思われる。芳香族化合物をかなり含んだ水添アントラセン油の水素供与能はテトラリンよりも低いことが予想される。実際アントラセンを石炭モデルとして測定したテトラリンの水素供与能は、23であり、水添アントラセン油の12~16よりかなり大きかった。また褐炭であるヤルーン炭および亜歴青炭である太平洋炭のような石炭化度の低い石炭は、石炭化度の高い石炭よりも多くの酸素官能基を有している。これらのうちフェノール性水酸基は、液化反応中において脱水縮合反応を起こしたり、またエーテル結合の開裂は、溶剤からの水素供与がなければ、重縮合反応（逆反応）を引き起こすことが考えられる。これらのことから、石炭化度の低い石炭では、石炭化度の高い石炭と同一の転化率を得るためには、より多くの水素を必要とすることになる。水添アントラセン油のように水素供与性の小さい溶剤を用いて石炭化度の低い石炭である太平洋炭やヤルーン炭の液化反応を行った場合には、水素供与が十分でないため、逆反応の寄与が大きくなり、液化反

応が十分に進行しないことが考えられる。これに対して、石炭化度が高く酸素含有量の少ない三池炭は、より少ない水素で効率よく液化されていると考えられる。テトラリンのような水素供与性の大きい溶剤を用いた液化反応では、石炭化度の低い石炭に対しても十分供与し得る水素が存在しているため逆反応が起こりにくい。また石炭化度の低い石炭は開裂しやすい橋かけ結合を多く含むため、より転化率が高くなったと推察される。触媒を用いず、窒素加圧下および水素加圧下で液化反応を行った場合を比べると、水素加圧下の時の転化率の方が高い。液化反応後の反応器内のガスの量は、図3に示すように窒素加圧下よりも水素加圧下の方が小さい。これは水素分子が液化反応に寄与しておりその分反応後のガス量が減少したことを示している。触媒を添加しなくても水素分子が液化反応に寄与することに関しては、オートクレーブ内壁が触媒作用を持ち、水素分子を活性化すること²¹⁾や、水素分子が石炭有機フリーラジカルと直接反応する機構が考えられる²²⁾。なお本研

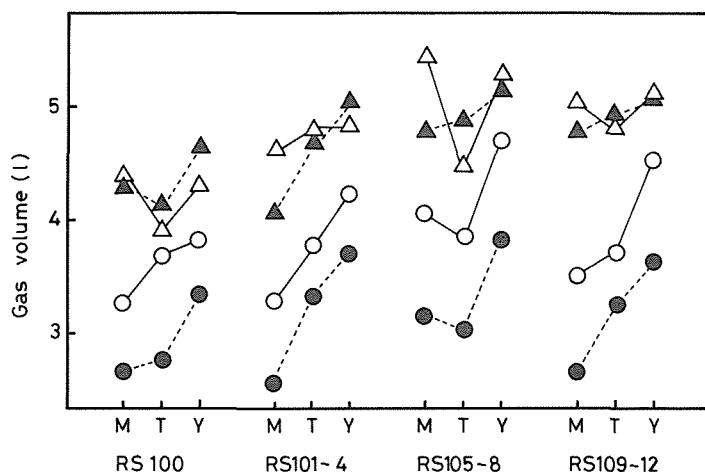


Figure 3 Gas volume after the liquefaction. Key as in Figure 2.

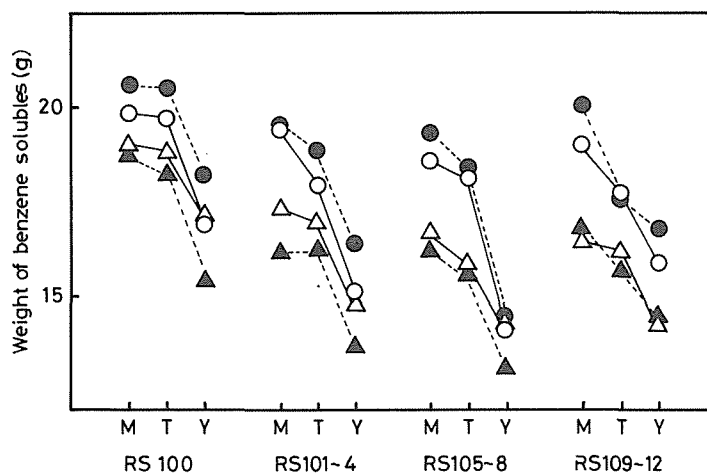


Figure 4 Weight of benzene soluble materials. Key as in Figure 2.

究で用いたオートクレーブの材質である SUS316 は、J I S規格によれば触媒活性の高いMoを2～3%含んでいる。本研究の実験条件では両者の可能性が否定できない。

窒素加圧下の場合、触媒の添加により転化率が若干の低下が見られるが、水素加圧下の場合には触媒添加により転化率がかなり上昇した。反応後のガス量が減少していることと考えあわせて、触媒が水素分子を活性化させていることがわかる。液化生成物（ベンゼン可溶分）の収量を図4に示す。転化率の場合と同様な傾向であるが、窒素加

圧下では、触媒添加により、収量は減少した。石炭モデル化合物を用いた反応において触媒は有機分子の切断に効果があることが分かっている。触媒は水素加圧下では水素分子を活性化するものの、そのような有機分子の切断にも効果があるため、窒素加圧下では重縮合反応を引き起こすことが考えられる。このような阻害反応は、水素加圧下では水素分子の活性化という正の寄与が大きいためはっきりしていない。液化生成物の水素と炭素の原子比(H/C)を図5に示す。窒素加圧下では触媒を用いた場合の方が、用いない場合よりも若

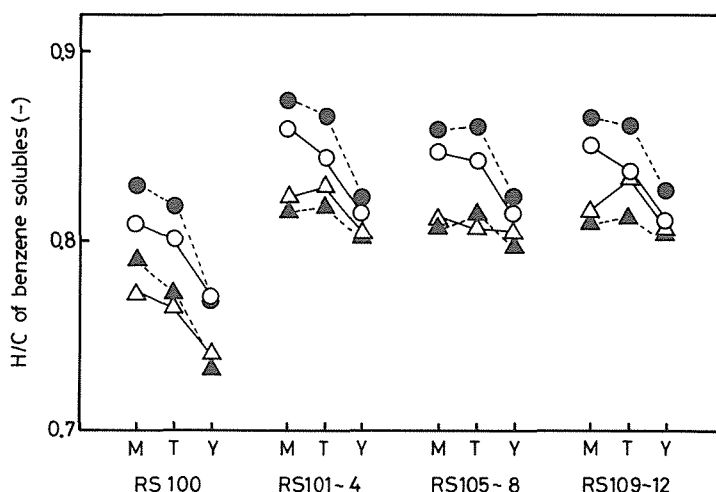


Figure 5 H/C of benzene soluble materials. Key as in Figure 2.

干大さくなっているが、これはH/Cの低い化合物がベンゼン不溶物となり、液化されなくなってしまったからと思われる。水素加圧下の場合には触媒添加により大きなH/Cとなった。

3.3 液化油(RS101~125)を用いた石炭液化反応

太平洋炭の液化油であるRS101~104を用いて液化反応を行ったところ、転化率は図2のようになり、窒素加圧下では三池炭よりも太平洋炭の転化率が高くなった。水素加圧下では、RS100を用いた場合と同様に、三池炭>太平洋炭>ヤルーン炭の順であった。RS101~104を用いた場合の転化率および液化物収量の平均を表3に示す。

Table 3 Average values of conversion and weight of benzene solubles

Solvent	Conversion (wt %) benzene solubles (g)			
	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂
RS100	18.4	48.6	17.9	19.3
RS101~104	3.6	31.6	15.8	17.9
RS105~108	-12.1	17.9	15.3	17.2
RS109~112	-4.3	27.0	15.6	17.8

RS100を用いた場合よりも、転化率は15%前後低くなった。これは、他の石炭の液化油(RS105~112)を用いた場合も同様であるが、溶剤の水素供与能力が低いことを示している。ただし窒素加圧下下と比べると水素加圧下の転化率は30%近く高い。これは前述したように水素供与性の低い溶剤中では、水素分子の働きがより大きくなる事を示唆している。

三池炭の液化油であるRS105~108を用いて液化反応を行った場合、窒素加圧下では負の転化率が観察された。これは、転化率の算出式が、溶剤がベンゼンに不溶にならないことを前提として仕込み石炭量を基準にしているためである。溶剤がベンゼンに不溶化し、その量が石炭の液化量より多い場合には転化率が負になる。三池炭は太平洋炭およびヤルーン炭に比べて、その構造中により大きな芳香族環を有していることが考えられる。窒素加圧下では、熱分解で生成したフリーラジカルが、水素分子により安定化されないため溶剤同士あるいは溶剤と石炭との重縮合反応が進行することが考えられる^{23,24)}。その際、より大きな芳香族環を有するRS105~108では、ベンゼン不溶分になる逆反応の進行が大きい。一方、水素分子が存在すると、多環式芳香族化合物は、水素と石炭との反応を効率的に進める水素転移剤²⁵⁾として作用することが考えられる。三池炭および太平洋炭

の液化反応においては、その寄与がかなり大きい。このような傾向は、図4で示した液化物収量においても見られる。ただしヤルーン炭の場合のみ、多環式芳香族化合物の重縮合反応による阻害反応の効果が大きく、水素加圧下の効果も他の炭種よりも小さい。ヤルーン炭は溶剤と縮合反応を起こしやすい官能基をより多く含んでいるためと考えられる。

ヤルーン炭の液化油であるRS109~112を用いて液化反応を行った場合、条件によっては、太平洋炭の転化率よりも高い転化率が得られた。液化物収量では、そのような傾向はなかったが、これはテトラリンを用いて液化反応を行った場合と同様、ヤルーン炭からのガスおよび軽質油の生成が多いためであると思われる。

テトラリンを用いた液化反応では、各炭種とも溶剤からの水素供与量の増大とともに石炭転化率は単調に増加した²⁰⁾。液化油は、水素供与能に対してはほとんど寄与がないn-パラフィンをかなり含んでいるため、その水素供与能は水添アントラセン油の水素供与能よりも小さいことが考えられる。表3によれば、水素供与能はRS101~104>RS109~112>RS105~108であると推察される。しかしながらこの順序は、必ずしも各炭種には当

てはまらない。窒素加圧下では溶剤の水素供与能がより強く反映されるが、例えばヤルーン炭の転化率はRS105~108>RS101~104>RS109~112である。この結果は、溶剤の能力として、水素供与性以外の重要な特性が存在していることを示唆している。このことをより詳しく調べるため、三池炭を用いた場合の各液化条件における転化率、液化物収量を基準とし、他の炭種の転化率および液化物収量を三池炭との差という形で表すことを試みた。結果を表4に示す。太平洋炭の液化油であるRS101~104を用いて太平洋炭の液化反応を行った場合、三池炭の転化率との差は、他の溶剤を用いた場合よりも小さい。一方、ヤルーン炭の液化油であるRS109~112を用いてヤルーン炭の液化反応を行った場合には、他の溶剤を用いた場合よりも三池炭の転化率との差が小さい。これは液化物収量についても同様である。また液化反応を二回行って得られた液化油RS121~125を用いて水素加圧下、触媒の存在する条件で三炭種の液化反応を行った結果を図6に示す。水素加圧下のこともあり、RS101~112の場合のような顕著な溶剤効果は観察されなかったが、傾向は同様である。しかしながら、転化率は全体的に低かった。これは、溶剤の水素供与能力の低下が著しいためであ

Table 4 Difference in values of conversion and benzene soluble materials between Miike and the other coals.

Solvent (RS)	Coal ^{a)}	Conversion (wt %)				Benzene solubles (g)			
		N ₂	N ₂ ^{b)}	H ₂	H ₂ ^{b)}	N ₂	N ₂ ^{b)}	H ₂	H ₂
100	M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T	-4.9	-4.4	-12.2	6.0	-0.1	-0.5	-0.1	-0.1
	Y	-34.1	-33.8	-47.2	-25.5	-1.8	-3.3	-2.9	-2.4
101~104	M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T	3.5	2.3	-12.9	-2.3	-0.4	0.0	-1.5	-0.6
	Y	-22.6	-9.6	-36.2	-24.7	-2.6	-2.5	-4.3	-3.1
105~108	M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T	-2.5	-15.0	-5.0	-10.1	-0.9	-0.7	-0.5	-0.9
	Y	-22.2	-29.5	-49.2	-46.2	-2.4	-3.1	-4.5	-4.8
109~112	M	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	T	-5.0	2.1	-10.5	-36.3	-0.3	-1.1	-1.3	-2.4
	Y	-6.2	6.3	-16.5	-25.1	-2.1	-2.3	-3.1	-3.2

a) M, T, and Y represent Miike, Taiheiyō, and Yallourn coal, respectively.

b) with catalyst.

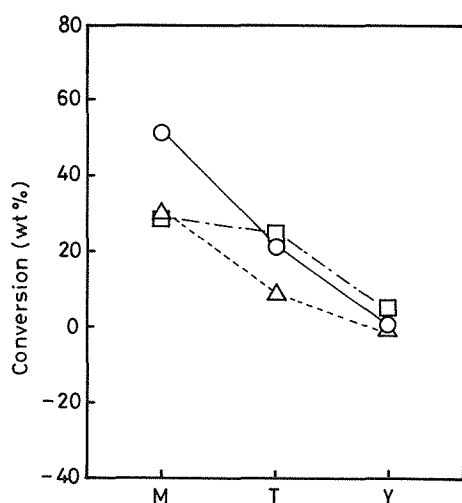


Figure 6 Liquefaction reaction of Miike (M), Taiheiyo (T), and Yallourn (X) coals in RS121~125

Key solvent
 □ RS 121, 122
 ○ RS 123, 124
 △ RS 125

ると考えられる。

RS 101~125を用いた石炭液化反応の結果は、太平洋炭の液化油は太平洋炭の、ヤルーン炭の液化油はヤルーン炭の液化反応に効果的であることを示している。このような効果に対しては、石炭と溶剤との相溶性という物理的な特性の関与が示唆された。すなわち、相溶性が良いほど液化反応が進行することが予想される。Krevelenの方法²⁶⁾に従って算出した石炭の溶解度パラメータ δ は、三池炭では $11.2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ であったのに対し、太平洋炭は13.1、ヤルーン炭は15.6であった。石炭の場合には、特に含有官能基が、 δ に大きな影響を与えると思われるが、ヤルーン炭はより多くの官能基を有しているため、 δ が大きくなる。常温における石炭の膨潤試験では、石炭と溶剤との δ が近いほど膨潤が進むとの報告がある²⁷⁾。これは複雑な混合物である石炭と溶剤との間でも δ が近いほど相溶性が良いことを示している。ヤルーン炭の液化油は、ヤルーン炭の構造骨格をある程度引き継いでおり、官能基なども多い。そのため他炭種の液化油に比べてヤルーン炭との相溶性が良いと考えられる。

石炭液化反応における溶剤の研究は、主に化学的な能力、特に水素供与能力に対する検討例が多い。より高压、高温での液化反応では、触媒の効果が支配的であり、溶剤の寄与は小さいとの報告もある。しかしながらより温和な条件でより効率的に石炭液化を行うプロセスが望まれており、このようなプロセスでは、溶剤の化学的能力のほかに、物理的な能力も無視できない。

今後、循環溶剤を確保するために、他の炭種の液化溶剤で必要量を補充したり、あるいは二炭種以上を配合して液化反応を行う場合など、より複雑なプロセスが要求される。このような中で、物理的な能力をさらに定量化する試みも必要であろう。

参考文献

- 1) Y. T. Shah: Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction (Addison-Wesley Publishing Company 1981) chap. 1.
- 2) 細井卓二, 角南好彦, 白藤民雄, 南 良平: 第20回石炭科学会議発表予稿集 p. 21 (1983) .
- 3) 三木康郎, 杉本義一: 燃協誌62, 755(1983) .
- 4) B. C. Bockrath: Coal Science ed. M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, and I. Wender (Academic Press, New York 1983) chap. 2.
- 5) 千葉耕司, 多賀谷英幸, 佐藤志美雄, 佐川正人: 燃協誌 63, 336 (1984)
- 6) Y. Sato: Fuel 61, 875 (1982) .
- 7) K. Ouchi, S. Ibaragi, A. Kobayashi, K. Tanimoto, M. Makabe, H. Itoh, K. Matsubara, and T. Takehara: Fuel 63, 78 (1984) .
- 8) 中田善徳, 上田 成, 前河涌典, 燃協誌62, 913 (1983) .
- 9) 中田善徳, 上田 成, 前河涌典: 燃協誌 62, 982 (1983) .
- 10) N. Woolsey, B. Baltisberger, and K. Klabunde: Amer. Chem. Soc. Div. Fuel 21, 33 (1976) .

- 11) 佐藤寛樹, 神谷佳男: 燃協誌 57, 21 (1978) .
- 12) 三木康郎, 杉本義一: 燃協誌 63, 28 (1984) .
- 13) J. K. Brown and W. R. Ladner: Fuel 39, 87 (1960) .
- 14) 真壁正孝, 大内公耳: 日本化学会誌 1980, 867 .
- 15) 千葉耕司, 多賀谷英幸, 佐藤志美雄, 菅井讓治, 渋谷祐司, 千葉哲義: 第22回石炭科学会議発表予稿集p. 28 (1985).
- 16) T. Obara, , T. Yokono, and Y. Sanada: Fuel 62, 813 (1983) .
- 17) 早川恵一, 倉地和仁, 八尾 正: 第22回石炭科学会議発表予稿集p. 20 (1985) .
- 18) R. A. Winscheil, G. A. Robins, F. P. Burke: Fuel 65, 526 (1986) .
- 19) トウケイシユウ, 加藤 隆, 伊藤博徳, 大内公耳: 日本化学会第50年会講演予稿集 p. 760 (1985) .
- 20) K. Chiba, H. Tagaya, S. Sato, and S. Ohgi: Bull. Yamagata Univ. (Eng) 19 (1) , 61 (1986) .
- 21) H. W. Slotboom and J. M. L. Penninger: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 13, 136 (1974) .
- 22) L. W. Vernon: Fuel 59, 102 (1980) .
- 23) D. C. Cronauner, D. M. Jewell, Y. T. Shah, and K. S. Seshadri: Ind. Eng. Chem. Fundam. 18, 368 (1979)
- 24) J. S. S. Abichandani, Y. T. Shah, D. C. Cronauer, and R. G. Roberto: Fuel 61, 276 (1982) .
- 25) F. J. Derbyshire, P. Varghese, and D. D. Whitehurst: Fuel 61, 859 (1982) .
- 26) D. W. Krevelen: Fuel 44, 229 (1965) .
- 27) T. K. Green and J. W. Larsen: Fuel 63, 1538 (1984) .